МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Курский государственный технический университет

На правах рукописи

Жмыхов Владимир Михайлович

НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К УПРАВЛЕНИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С СУЛЬФИТОМ-ГИДРОСУЛЬФИТОМ НАТРИЯ В ВОДНООРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

02. 00. 04 "Физическая химия"

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КУРСК 2004

Работа выполнена на кафедре физической химии и химической технологии Курского государственного технического университета.

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор
Иванов Анатолий Михайлович

Официальные оппоненты - доктор химических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ
Маркович Юрий Дмитриевич

кандидат химических наук, доцент
Глебова Илона Вячеславовна

Ведущая организация - Курский государственный
медицинский университет

Защита состоится "27" февраля 2004 г в 14^{00} часов на заседании диссертационного совета К 212.10502 при Курском государственном техническом университете по адресу: 305040, Курск, ул. 50 лет Октября, 94

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Курского государственного технического университета

Автореферат разослан "26" января 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Кудрявцева Т. Н.

2004-4
27636

79183

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. Обработку оксидатов определённых жиров, их смесей, смесей с растительными маслами, некоторыми сложными композициями (например, маслом ПОД), а также некоторых непредельных кислот (например, олеиновой) водным раствором гидросульфита, смесью гидросульфита и сульфита или же одним сульфитом натрия в промышленности используют для получения продуктов, хорошо эмульгирующихся в воде и применяемых в качестве жирующих и эмульгирующих составов в кожевенном производстве и при выделке меха. Процесс указанной обработки оксидатов является чрезвычайно сложным, многостадийным и в целом недостаточно хорошо изученным и управляемым. Во-первых, используемое для получения продукта сырье является многокомпонентным с определенными изменениями содержаний отдельных составляющих как и функционального состава в целом при переходе от одной партии к другой. Во-вторых, окисление сложного сырья приводит к получению оксидатов с плавающими в определенных диапазонах функциональным составом, вязкостью и рядом других физических характеристик. Поэтому требование использовать только свежеполученный оксидат на данный момент не имеет четкого научного обоснования. Можно догадываться, что в таких составах больше пероксидов, которые както положительно влияют на обозначенный процесс. Но никаких должных подтверждений таким догадкам нет. Наконец, судя по патентной литературе, при указанной обработке используются многочисленные добавки, назначения большинства которых указать и обосновать практически невозможно. Тем более, что при их подборе в каждом конкретном случае принцип однотипности по химической природе или по часто встречающемуся в иных процессах назначению в общем случае не соблюдается. Абсолютно пока не ясно, зачем нужен кислород воздуха при обработке. Считается, что в таком случае обработка и доокисление компонентов оксидатов происходит параллельно. Но так ли это на самом деле, обосновать довольно трудно. Поэтому можно констатировать, что промышленное получение эмульгирующих и жирующих составов указанным способом является эмпирически подобранным приемлемым решением, лишенным сколь-либо действенных путей управления как в плане проведения процесса, так и качества целевого продукта.

В свете сказанного выше тема диссертационной работы «Некоторые подходы к управлению взаимодействием непредельных соединений с сульфитом-гидросульфитом натрия в водноорганических средах» является актуальной и направлена на разработку элементов научной базы получения необходимых для жирующих и эмульгирующих составов серусодержащих соединений.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Определить лежащий в основе превращения оксидатов жиров и масел в жирующие и эмульгирующие составы базовый химиче-

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 200 дек 93

ский процесс, выявить необходимый комплекс условий для его приемлемого с точки зрения брутто-процесса протекания, расшифровать требование по использованию для обработки только свежеполученных оксидатов, создать ряд моделей, направленных на упрощение процесса и рецептуры начальной реакционной смеси, а также для изучения закономерностей протекания отдельных макростадий и нахождения действенных путей управления ими.

ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ:

1. Изучить кинетические закономерности расходования сульфита-гидросульфита натрия при контакте их водного раствора с оксидатом подсолнечного масла в зависимости от длительности его хранения с момента получения, природы и количества вводимых добавок (каждой индивидуально и в комплексе), температуры, условий контакта с воздухом и прочих факторов, выявить основные продукты и на этой основе обосновать базовый процесс, обеспечивающий превращение компонентов оксидата в целевую композицию.

2. Получить из оксидата подсолнечного масла, до настоящего времени считающегося самостоятельно непригодным для рассматриваемых целей, продукты, в достаточной степени эмульгирующиеся в воде и пригодные для применения в указанных целях.

3. Изучить некоторые кинетические закономерности окисления смесей гидросульфита и сульфита натрия на отдельной модели в отсутствие и в присутствии добавок, используемых в качестве обязательных в брутто-процессе по п. 1.

4. Установить принципиальную возможность протекания базового процесса по п. 1 при использовании не подвергнутых предварительному жидкофазному окислению растительных масел и жиров.

5. Провести базовый процесс по п. 1 с использованием вместо оксидатов индивидуальных непредельных соединений. Обосновать выбор последних и выявить различия в условиях проведения и в составах продуктов.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА работы заключается в

— полученных кинетических и балансовых характеристиках расходования сульфита-гидросульфита натрия, непредельных компонентов оксидатов, в изменении pH вначале и по ходу обработки различных оксидатов подсолнечного масла водным раствором сульфита-гидросульфита в зависимости от условий протекания, природы и количества вводимых добавок (каждой индивидуально и в совокупности), а также характера контакта реакционной смеси с воздухом при проведении процесса в бисерной мельнице вертикального типа;

— оптимизации рецептуры начальной загрузки и условий проведения процесса, приводящих к превращению оксидата подсолнечного масла в продукт, эмульгирующийся в воде;

— обосновании возможности распространения базовых составляющих рецептуры и условий проведения процесса на группу родственных процессов с использованием вместо оксидата подсолнечного масла оксидатов других

растительных масел, жиров и их смесей, а также исходных, не подвергнувшихся окислению растительных масел и жиров;

- обосновании сопряженного характера сульфирования непредельных компонентов растительных масел, жиров и их оксидатов с цепным окислением смеси сульфита и гидросульфита натрия молекулярным кислородом;

- предложенной схеме механизма сопряженного процесса и количественной характеристике роли каждой добавки в рамках данной схемь; кинетической оценке роли времени и очередности ввода каждой добавки; начального pH и динамики его изменения по ходу, а также диффузионных осложнений в процессе цепного и гетеролитического окисления восстановителей кислородом воздуха в водных растворах сульфита-гидросульфита натрия в модельных условиях;

- кинетических закономерностях поглощения кислорода при окислении растительных масел и олеиновой кислоты в замкнутой системе с ограниченным протоком воздуха через реакционную смесь, а также в оценке наличия деструктивных превращений в таких условиях и их количественной характеристике;

- в создании и опробовании моделей сопряженного с цепным окислением сульфита-гидросульфита натрия сульфирования индивидуальных непредельных кислот.

НАУЧНАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ работы состоит в том, что:

- сульфирование непредельных компонентов растительных масел, жиров их смесей и оксидатов, а также ряда индивидуальных непредельных карбоновых кислот рассмотрено с позиций сопряженного процесса с цепным окислением смеси сульфита-гидросульфита натрия, эффективно катализируемого солями меди (II). В практическом плане такой подход позволил снять в промышленно важном процессе существующие ограничения на использование только свежеприготовленного оксидата, на глубину окисления и окислительной полимеризации при получении указанного оксидата, а также на природу используемого в этих целях растительного масла или жира;

- разработан способ низкотемпературного сульфирования оксидатов растительных масел и их смесей, либо смесей оксидатов сульфитом натрия с обязательным использованием добавок карбоновой кислоты, фенола, натриевого мыла и соли меди (II); данный способ опробован на пилотной установке, после чего направлена заявка на патент;

-созданы элементы первичной научной базы для более детального изучения этого сложного сопряженного процесса на моделях индивидуальных непредельных соединений, сформулированы некоторые обязательные требования к таким моделям, а также подготовлена первичная база для начала и развития технологических разработок на основе данного процесса.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

В работе использован современный кинетический метод исследования с элементами физического и математического моделирования. Контроль осуществлялся методом pH-метрии в водных средах, спектрофотометрии солей железа (II) и (III), а также йода, волюмометрии, а также химическими методами количественного анализа.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Результаты работы были представлены и одобрены на II международной научно-технической конференции «Медико-экологические информационные технологии-1999» (Курск-1999 г), IV международной научно-технической конференции "Медико-экологические информационные технологии 2001" (Курск-2001 г.), V международной научно-технической конференции "Медико-экологические информационные технологии 2002" (Курск-2002 г.), X юбилейной научно-технической конференции с международным участием «Материалы и упрочняющие технологии - 2003» (Курск, 2003 г.).

ПУБЛИКАЦИИ. По материалам исследований опубликовано 9 работ, из них 5 статей, 4 тезисов докладов. Результаты работы использованы при разработке методических указаний к лабораторным работам по курсам «Кинетика сложных химических реакций», «Общая химическая технология».

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ. Работа изложена на 185 страницах машинописного текста, состоит из 5 глав, включает 49 рисунков, 16 таблиц, список литературы содержит 190 источников.

НА ЗАЩИТУ ВЫНОСЯТСЯ следующие положения:

— комплекс кинетических, балансовых и pH-метрических характеристик процессов, протекающих при обработке оксидата подсолнечного масла, оксидатов некоторых других растительных масел и жиров водным раствором сульфита натрия в зависимости от характеристик и состава оксидата в отсутствие и в присутствии добавок кислот, инициаторов и ингибиторов радикальных реакций, некоторых ПАВ и солей меди (II) каждой индивидуально и всех вместе при проведении брутто-процесса в бисерной мельнице со стеклянным и стальным корпусом и стеклянным бисером в качестве перетирающего средства, а также характеристики моделей изучаемого процесса, в которых в качестве обрабатываемых водным раствором сульфита натрия непредельных веществ использованы олеиновая, коричная и малеиновая кислоты, а также малеиновый ангидрид;

— рабочая схема механизма процесса, учитывающая в качестве базового цепное окисление сульфита-гидросульфита натрия кислородом воздуха в водной фазе, сопряжённое с ним сульфирование непредельных компонентов и побочное развитие полимеризационных, а также полимеризационно-деструктивных радикальных превращений;

— некоторые кинетические закономерности цепного окисления сульфи-

та-гидросульфита натрия в водном растворе кислородом воздуха в условиях захвата последнего движущейся массой жидкости, а также барботажа в интенсивном пузырьковом режиме в зависимости от температуры в отсутствие и в присутствии добавок и катализатора рассматриваемого брутто-процесса;

- количественная оценка изменения функционального состава и кинетические кривые поглощения кислорода при окислении олеиновой кислоты **в** реакторе барботажного типа в полностью замкнутой системе в зависимости от природы и концентрации солевого катализатора;

- кинетические кривые расходования восстановителя и количественная оценка степени вовлечения в сопряжённое сульфирование не подвергнутых предварительному окислению и превращению в оксидаты некоторых природных жиров и растительных масел при их обработке водным раствором сульфита натрия в присутствии базовых добавок брутто-процесса с оксидатами в качестве обрабатываемого объекта;

- разработанный способ обработки оксидатов рыбьего жира и растительных масел водным раствором сульфита натрия с получением полупродуктов для жирующих и эмульгирующих составов.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА. Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, проведены необходимые расчеты, обработка результатов и их анализ, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 (обзор литературы) приведен анализ имеющихся в литературе сведений о получении сульфокислот, их производных и родственных серусодержащих соединений из углеводородов и продуктов их жидкофазного окисления; о механизме и основных кинетических закономерностях сопряжённых стадий окисления органических соединений кислородом воздуха, а также об устойчивости растворов сульфита и гидросульфита натрия к воздействиям температуры и кислорода воздуха. Рассмотрены варианты катализа таких процессов. Обоснованы цель и задачи выполненного исследования.

В главе 2 приведены краткие характеристики использованных в работе реагентов, реактивов и прочих химических материалов, химических и физико-химических (волюмометрия, потенциометрия, спектроскопия и т. д.) методов определения отдельных параметров. Рассмотрены схемы использованных в работе лабораторных установок и методик проведения эксперимента с их использованием, а также базовые методики проведения эксперимента. Предложены варианты получения аналогов промышленных композиций сульфированных продуктов в качестве объектов для сравнения. Описаны методики разделения и переработки получаемых реакционных смесей, выделения, очистки и идентификации продуктов основных взаимодействий, утилизации отдельных компонентов или их композиций. Проведена оценка точности и воспроизводимости полученных результатов.

В главе 3 рассматриваются закономерности и результаты обработки оксидата подсолнечного масла (ОПМ) водным раствором сульфита натрия. От описанных в литературе этот процесс отличается тем, что с ОПМ он не проводился по причине полной неперспективности для получения желаемой степени сульфирования, с одной стороны, а также тем, что обработку ведут гораздо менее концентрированным водным раствором причем не гидросульфита, а сульфита натрия - с другой.

Процесс сложный и многостадийный. Наилучшим реактором для его проведения оказалась бисерная мельница. Но даже в таком реакторе результаты обработки ОПМ были крайне нестабильными: кинетика расходования восстановителя (рис. 1), степень сульфирования и эмульгирующие свойства конечной реакционной смеси колебались от нулевого до практически приемлемого значения. Всё зависело от того, какой оксидат подвергали обработке, в то время как температура чётко определённой роли не играла.

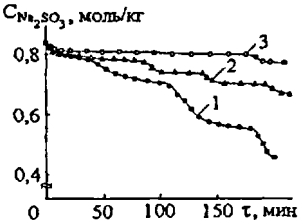


Рис. I. Кинетические кривые расходования сульфита натрия в бисерной мельнице в присутствии 15,1 % мас. ОПМ в зависимости от температуры при естественном контакте реакционной смеси с атмосферой; 1 - 10°С, 2 - 50°С, 3 - 90°С

Исходные ОПМ различались по своему функциональному составу, в частности, содержанием непредельных, карбонильных, пероксидных, гидроксильных соединений и кислот. Водные растворы сульфита натрия слабощелочные, что в рассматриваемых условиях вызвало некоторый гидролиз триглицерида и образование олеата и (или) стеарата натрия в качестве продуктов. Следовательно, поскольку стабилизировать составы ОПМ на практике и нежелательно, и невозможно, нужно было стабилизировать процесс методом подбора соответствующих добавок, определив при этом их оптимальные количества. При этом на выбранном в качестве модельного ОПМ предстояло выяснить функции каждой используемой добавки.

В процессе реализации указанного подхода, установлено следующее.

Добавка стеарата натрия препятствует образованию чрезвычайно стойких эмульсий, в которых существенно замедляются все химические превращения и которые имеют место в весьма узком диапазоне содержаний этого мыла. Превысив верхнюю границу последнего, удаётся в сотни и тысячи раз снизить стойкость образовавшихся эмульсий и получить благоприятное состояние контакта органической и водной фаз: высокие поверхности контакта, с одной стороны, и нестабильность и быстрая обновляемость поверхности контакта - с другой. Аналогично стеарату натрия ведут добавки олеата натрия, смесей натриевых мыл, некоторых других ПАВ.

К категории обязательных относится и добавка карбоновых кислот. Функции такой добавки множественные. Во-первых, указанная добавка определяет начальное значение pH, участвуя в стадиях системы реакций

$$Na_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHSO_3 + NaOH, \quad (1)$$

$$NaOH + RC(O)OH \rightarrow NaOC(O)R + H_2O, \quad (2)$$

$$NaOC(O)R + H_2O \rightleftarrows NaOH + RC(O)OH, \quad (3)$$

$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-, \quad (4)$$

$$RC(O)OH + H_2O \rightleftarrows RC(O)O^- + H_3O^+. \quad (5)$$

Часть из этих реакций протекает только в водной фазе. Некоторые и в водной, и в органической фазе. Есть и такие, которые дополнительно протекают и на поверхности раздела фаз В итоге добавкой кислоты pH водной фазы удаётся снижать с 9,5 - 10,5 до 6,5 - 7, что оказывается очень существенным для рассматриваемого процесса.

Во-вторых, реагируя непосредственно с сульфитом натрия

$$Na_2SO_3 + HOC(O)R \rightarrow NaHSO_3 + NaOC(O)R \quad (6)$$

(в таком взаимодействии принимают участие и минеральные кислоты, но в этом случае оно должно проводиться перед вводом ОПМ), добавка кислоты предопределяет начальное соотношение концентраций сульфита и гидросульфита натрия и быстрое превращение карбонильных соединений ОПМ в гидросульфитные производные

$$>C=O + NaHSO_3 \rightarrow >C(OH)SO_3Na. \quad (7)$$

Добавка кислоты во многом предопределяет характер изменения pH по ходу процесса. Крайними вариантами являются вид «корыта» и ступенчатое снижение (рис. 2).

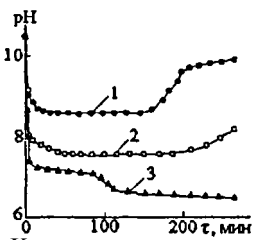


Рис. 2. Наблюдаемые изменения pH во времени по ходу обработки ОПМ водным раствором сульфита натрия в присутствии добавки бензойной кислоты (% мае): 1 - 0,35; 2 - 0,9; 3 - 2,6

Конечно важное значение в этом вопросе имеет количество добавляемой кислоты, её агрегатное состояние, растворимость в водной и органической фазах, единовременный или дробный ввод и некоторые другие факторы.

Добавка кислоты, наконец, оказывает существенное влияние на расходование восстановителя (сульфита и гидросульфита натрия). В этом плане, прежде всего, важна природа кислоты и в гораздо меньшей степени величина добавки. Можно выделить три варианта (рис. 3): монотонное убывание до практически полного расходования (1), по кинетической кривой с множест-

вом промежуточных ступеней (2) и по кинетической кривой с одной, но аномально большой ступенью (3). Особый интерес представлял третий вариант (добавки малоновой, лимонной и щавелевой кислот), где быстрое расходование восстановителя сопровождалось интенсивными полимеризационными процесссами в органической фазе, в результате чего в считанные минуты система из подвижной эмульсии превращалась в практически нетекучую пасту с пленённым в ней стеклянным бисером. Такой ход процесса послужил важным доводом в пользу его радикально-цепного характера.

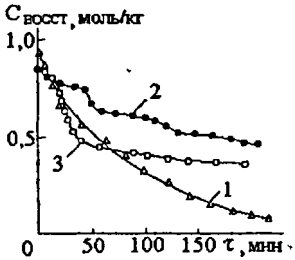


Рис. 3. Кинетические кривые расходования восстановителя в системе раствор сульфита натрия — оксидат подсолнечного масла при 90°С в зависимости от природы и величины (% мас.) добавки кислоты: 1 - монохлоруксусная, 3,21; 2 - бензойная, 1,0; 3-малоновая, 3,19

В дальнейшем в качестве добавок использовали пероксиды и ингибиторы цепных реакций. Пероксид бензоила, а также гидропероксиды и пероксиды свежеполученных ОПМ благоприятствовали ускорению расходования сульфита и гидросульфита, с одной стороны, и сульфированию непредельных соединений — с другой. Ингибиторы (молекулярный йод, дифениламин и гидрохинон) замедляли (но не прекращали) расходование восстановителя и практически полностью исключали сульфирование ОПМ. Фенол не замедлял расходование восстановителей и сульфирование, но практически полностью подавлял полимеризационные процессы в жидкой фазе. Похожий эффект и с добавкой н-бутилового спирта. Но в его присутствии полимеризационные процессы ослаблялись, но и не исключались полностью.

Из полученных, и частично рассмотренных выше данных были сделаны следующие выводы. Наряду с радикально-цепным окислением смеси сульфита и гидросульфита натрия имеет место их гетеролитическое окисление молекулярным кислородом. Последнее протекает в кислой среде

$$Na_2SO_3 + O_2 + 2H^+ \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O\,, \qquad (8)$$

$$NaHSO_3 + O_2 + 2H^+ \rightarrow NaHSO_4 + H_2O\,. \qquad (9)$$

А быстрое протекание реакции

$$Na_2SO_3 + NaHSO_4 \rightarrow NaHSO_3 + Na_2SO_4 \qquad (10)$$

приводит к тому, что пока в системе есть сульфит натрия pH водной фазы снижается очень медленно. При этом текущие концентрации гидросульфита практически не меняются. Создается впечатление, что расходуется один только сульфит натрия. И только после того, как последний израсходуется практически полностью, начинается убыль концентраций гидросульфита и

синхронное с ней падение pH.

Во-вторых, ступенчатый характер кинетических кривых расходования восстановителя обусловлен одновременным протеканием цепного радикального и гетеролитического окисления сульфита-гидросульфита натрия.

В-третьих, добавка фенола при обработке ОПМ водным раствором сульфита-гидросульфита натрия является не только желаемой, но и фактически обязательной.

Наконец, в целях стабилизации процесса нужно было найти более надёжный в сравнении с пероксидами и постоянно действующий источник свободных радикалов. Им оказались соли меди (II), которые при окислении SO_3^{2-} аниона приводят к образованию $^{\bullet}SO_3^-$ радикалов.

Тогда схема механизма рассматриваемого процесса может быть представлена следующим образом:

SO_3^{2-} (восстановитель) + окислитель $\longrightarrow$ $^{\bullet}SO_3^-$ – зарождение цепей

$^{\bullet}SO_3^- + O_2 \longrightarrow {}^{\bullet}OOSO_3^-$

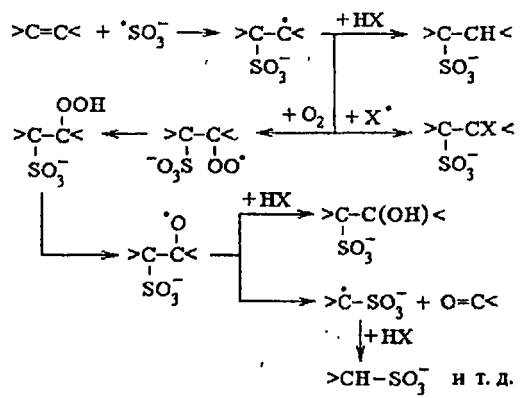
$^{\bullet}OOSO_3^- + HSO_3^- \longrightarrow HOOSO_3^- + {}^{\bullet}SO_3^-$ } продолжение цепей

$^{\bullet}OOSO_3^- + HX \longrightarrow HOOSO_3^- + X^{\bullet}$ }

$HOOSO_3^- \longrightarrow HO^{\bullet} + {}^{\bullet}OSO_3^-$ – разветвление цепей

$^{\bullet}SO_3^- + {}^{\bullet}SO_3^- \longrightarrow S_2O_6^{2-}$ – обрыв цепей

ОПМ в такой схеме может играть роль HX и быть источником двойных связей $>C=C<$, которые могут присоединять $^{\bullet}SO_3^-$-радикал



В отличие от пероксидов в качестве инициаторов, которые для достижения положительного эффекта должны находиться в органической фазе и быть нерастворимыми в воде, медный катализатор, наоборот, должен находиться в водной фазе. В процессе окислительно-восстановительных превращений $Cu^{2+} \rightleftarrows Cu^{1+}$ возможно образование солей меди и карбоновых ки-

слот с соответствующим переходом в органическую фазу, а также образование основных солей и гидроксидов (оксидов) с переходом в твёрдую фазу. В обоих случаях эффективность катализа снижается, но в первом гораздо сильнее. Прямой эксперимент показал, что растворимые в ОПМ соли меди не катализируют процесс, а в случае использования CuO он может развиваться и протекать вполне хорошо.

В практически замкнутой системе развитие процесса расходования восстановителя идёт с затуханием, что предопределено расходованием запаса кислорода в газовом пространстве системы. Это не мешает сопряженному сульфированию. В отдельных случаях рассчитанный по уменьшению содержания непредельных соединений в системе фактор индукции достигает величины 0,3 ÷ 0,4. А расходование восстановителя прекращается при степенях превращения до 50-60%.

Перевод протекания процесса в открытую по воздуху систему, например с протоком через газовое пространство бисерной мельницы, приводит к практически количественному расходованию и сульфита, и гидросульфита. Но при этом количество накапливающихся сульфопроизводных остаётся примерно таким же, как и в предыдущем случае. Последнее означает, что фактор индукции падает в 2-2,5 раза, а иногда и более.

Таким образом, чтобы в процессе обработки водным раствором сульфита натрия оксидата подсолнечного масла превратить последний в эмульгирующий состав необходимо в начальную реакционную смесь сделать добавку стеарата натрия или другого мыла, карбоновой кислоты (малоновой, щавелевой и лимонной в первую очередь), фенола и соли меди (II). Справедливость такого подхода проверена на оксидатах других растительных масел и жиров (табл. 1).

Таблица 1

Влияние природы оксидата и длительности его хранения на некоторые характеристики его обработки водным раствором сульфита натрия в бисерной мельнице. Обозначения: СЖ, РЖ - свиной, рыбий жир; ЛМ, ПМ, СМ, ХМ - льняное, подсолнечное, соевое и хлопковое масла, впереди О - оксидат, например ОПМ - оксидат подсолнечного масла; О(ПМ+СЖ) - оксидат смеси подсолнечного масла и свиного жира и т. д.; Y - содержание сульфита натрия з момент прекращения процесса, % от исходного значения; τ- длительность процесса; Z - достигнутая степень сульфирования непредельных соединений; η- условная вязкость оксидата, сек по вискозиметру ВЗ-4 при 20°С.

Характеристики загрузки и процесса	Вариант №								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сульфируемый оксидат или смесь	О(СЖ +ПМ)	О(РЖ +ЛМ)	ОЛМ	ОСМ	О(ПМ +СМ)	ОРЖ	О(ЛМ +ХМ)	ОРЖ+ ОПМ	ОРЖ+ ОЛМ
Йодное число, г J_2/100г	55	133	184	111	107	103	100	117	133

Продолжение табл. 1

Характеристики загрузки и процесса	Вариант №								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Длительность хранения оксидата до использования, месяц	0,01	0,03	0,02	0,01	0,5	19	17	29	4,5
η, сек	74,9	37,4	33,0	44,0	58,3	43,0	75,0	51,0	58,0
Дозировка в г:									
оксидат	65	40	35	45	50	50	55	45	40
сульфит натрия	21,0	31,6	38,6	29,8	32,1	30,9	33,0	31,6	31,9
вода	235,5	159,6	140	179	200	200	220	180	160
фенол	1,59	0,99	0,88	1,12	1,25	1,25	1,38	1,13	1,00
стеарат натрия	1,27	0,79	0,70	0,89	1,00	1,00	1,10	0,90	0,80
бензойная кислота	2,55	1,58	1,40	1,79	2,00	2,00	2,20	1,80	1,60
сульфат меди	0,047	0,033	0,035	0,027	0,025	0,023	0,017	0,019	0,015
Температура, °С									
в начале процесса	20	21	22	18	15	15	15	19	18
в момент прекращения	25	24	25	22	19	19	20	24	23
Y, %	4,4	3,7	4,3	3,3	2,1	1,4	1,5	2,7	3,1
τ, мин	197	115	123	107	184	179	191	105	133
Z, %	48,0	33,4	31,7	38,2	37,4	39,1	39,7	38,4	35,1

Хорошо видно, что всех случаях получен ожидаемый положительный результат. А фактор сроков хранения оксидата до обработки перестал играть вообще какую-либо заметную роль.

В главе 4 (раздел 1) рассмотрены закономерности расходования сульфита и гидросульфита натрия в присутствии обязательных добавок, но в отсутствие ОПМ и любых иных непредельных соединений. Они оказались полностью аналогичными указанным выше. Наиболее важными являются: 1) Фенол не мешает цепному окислению, а гидросульфит практически не расходуется, пока в системе есть сульфит (рис. 4). 2) В период, когда концентрация гидросульфита остаётся почти неизменной, pH находится в области 5-7 и медленно снижается от верхнего предела к нижнему и только после этого довольно быстро уменьшается до 3 и менее. 3) В условиях барботажа воздуха процесс развивается в десятки раз медленнее, чем в бисерной мельнице со слабым протоком воздуха через её газовое пространство, что совсем необычно для процесса жидкофазного окисления кислородом.

В данном случае легкой органической фазы и связанной с ней блокировкой доступа воздуха к водной фазе нет. При этом единственной реакцией в цепном окислении с участием O_2 является

$$^{\bullet}SO_3^- + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OOSO_3^- . \qquad (11)$$

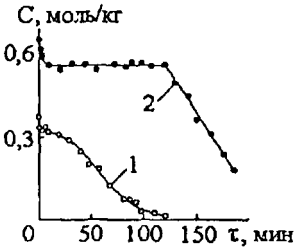


Рис. 4. Кинетические кривые расходования сульфита (1) и гидросульфита (2) натрия при их окислении кислородом воздуха в условиях бисерной мельницы при температуре 16°С в присутствии начальных добавок бензойной кислоты и фенола в количестве 1,11 и 0,93 % мас.

Следовательно для благоприятного развития процесса нужно чтобы

$$[^{\bullet}SO_3^-] / [^{\bullet}OOSO_3^-] \geq a\,, \qquad (12)$$

где *a* существенно больше нуля. Последнему условию может отвечать вариант, когда продолжение цепи развивается при взаимодействии $^{\bullet}SO_3^-$ и $^{\bullet}OOSO_3^-$-радикалов

$$^{\bullet}SO_3^- + {}^{\bullet}OOSO_3^- \rightarrow {}^-O_3S{-}O{-}O{-}SO_3^- \rightarrow 2^-O_3SO^{\bullet} \qquad (13)$$

при условии, что образующийся промежуточный пероксид оказывается энергетически богатым и способным распадаться на радикалы быстро и практически количественно.

Что же касается пероксидного радикала $^{\bullet}OOSO_3^-$, то как любой радикал этого типа он скорее всего достаточно малореакционноспособный и традиционная реакция продолжения цепи с его участием

$$HSO_3^- + {}^{\bullet}OOSO_3^- \rightarrow {}^{\bullet}SO_3^- + HOOSO_3^- \qquad (14)$$

по скорости будет намного уступать альтернативной реакции

$$HSO_3^- + {}^{\bullet}OSO_3^- \rightarrow {}^{\bullet}SO_3^- + HOSO_3^-\,, \qquad (15)$$

если в систему не вводить добавку HX с очень слабой H-X-связью. Такой добавкой может быть тот же фенол $C_6H_5O{-}H$, или же некоторые компоненты оксидатов, карбоновые и оксикарбоновые кислоты и т.д.

С точки зрения сульфирования непредельных соединений заметное отличие стационарной концентрации $^{\bullet}SO_3^-$-радикалов от близкой к нулю следует рассматривать как явление благоприятное.

В разделе 4.2 рассмотрены некоторые закономерности окисления олеиновой кислоты кислородом воздуха. Показано, что для глубокого развития такого процесса нужна температура выше 100°С и присутствие солевого катализатора. Процесс сопровождается накоплением карбонильных соединений и кислот (табл. 2), которые имеют меньшую молекулярную массу в сравнении с исходным реагентом.

Предложены схемы образования указанных продуктов деструкции, в том числе и акролеина. Установлено, что именно эти продукты деструкции благоприятствуют превращению оксидата в эмульгирующий состав при его обработке водным раствором сульфита натрия.

Таблица 2

Влияние условий окисления олеиновой кислоты воздухом и момента прекращения окислительного процесса на изменение массы и функционального состава оксидата

Катализатор		t, °C	τ, мин	$[O_2]_{погл}$, моль/кг	Количество соединений, моль/кг			
природа	10^4 C, моль/кг				непредельных	карбонильных	пероксидных	кислот
$MnSt_2$	–	105	560	0,93	3,14	0,275	0,11	3,95
$MnSt_2$	4,5	105	345	2,26	2,82	0,369	0,03	3,11
$MnSt_2$	8,5	105	410	2,00	2,94	0,216	0,03	3,20
$MnSt_2$	10,3	105	190	2,18	3,24	0,218	0,06	3,39
$MnSt_2$	12,0	105	690	1,38	3,27	0,174	0,02	2,98
$MnSt_2$	25,4	110	230	2,29	3,10	0,239	0,02	3,93
$MnSt_2$	30,9	105	410	2,00	2,97	0,222	0,02	3,37
$MnSt_2$	49,5	105	425	2,02	2,73	0,235	0,01	3,35
$MnSt_2$	50,0	110	365	2,26	2,72	0,140	0,02	3,11
$MnSt_2$	52,0	105	560	0,86	2,64	0,243	0,03	3,04
$CoSt_2$	50,0	110	300	2,58	2,51	0,359	0,04	2,90
$ZnSt_2$	50,4	110	380	2,78	2,49	0,328	0,03	3,42
бензоат Mn	52,3	110	525	2,31	2,52	0,112	0,03	2,81
Исходное содержание					3,55	0	0,30	3,53

Использование в качестве катализаторов суммарного окислительного процесса солей меди (II) существенно снизила зависимость его характеристик от пероксидов в органической фазе. Следовательно оказалось возможным сульфировать не только длительно хранившиеся оксидаты, но и жиры и масла без всякого предварительного окисления вообще. Полученные в этом плане результаты рассматриваются в разделе 5.1. Оказалось, что и в части скоростных характеристик, и в плане кинетических закономерностей, и в отношении выхода продуктов сульфирования как и диапазона варьирования фактора индукций, принципиальных отличий при замене оксидатов на неокисленные жиры и масла нет. Процесс легко протекает при комнатной температуре, но требует наличия всех рассмотренных выше добавок.

В таких же условиях оказалось возможным сульфирование и самой олеиновой кислоты (раздел 5.2). Несмотря на то, что содержание карбоновой кислоты в органической фазе рассматриваемого случая довольно высока, добавка более низкомолекулярной и более сильной RC(O)OH как регулятора pH вначале и по ходу процесса остается обязательной,

Необходимость в добавке карбоновой кислоты отпадает, когда для обработки сульфитом натрия берется относительно более сильная непредельная карбоновая кислота, например, коричная, малеиновая или малеиновый ан-

гидрид (раздел 5.3). Наилучшие результаты на данный момент времени получены с коричной кислотой (табл. 3).

Таблица 3

Некоторые характеристики реакционной смеси после обработки коричной кислоты водным раствором сульфита натрия. Обозначения: $m_{т\,ф}$ - относительная масса остаточной твёрдой фазы в конечной реакционной смеси; С.О. - сухой остаток; ρ - плотность; В - по Вобурну, ББ - бромид-броматным методом

$m_{т\,ф}$, %	С.О., %	ρ, кг/м^3	И.Ч., г J_2/100 г		выход сульфокислоты, %
			В	ББ	
10,4	15	1108	66,7	64,3	46
9,2	17	1099	80,0	77,6	41
15,2	18	1090	34,8	36,8	53
17,3	20	1073	27,9	26,7	54
18,5	21	1078	35,8	38,2	51
14,8	16	1104	33,0	32,8	48

Одной из причин этого является то, что образующаяся по реакции взаимодействия плохорастворимой в воде коричной кислоты с сульфитом натрия натриевая соль коричной кислоты довольно хорошо растворима в воде. В результате подвергающиеся сульфированию непредельные соединения находятся в водной среде, что способствует превращению гетерогенного для ОПМ процесса в гомогенный. Тем не менее и здесь выход сульфокислоты является сложной функцией содержания катализатора (рис. 5) и ряда других условий проведения рассматриваемого сопряжённого процесса.

Рис. 5. Выход продуктов сульфирования при обработке коричной кислоты водным раствором сульфита натрия в бисерной мельнице со стальным корпусом с протоком воздуха через газовое пространство реактора в зависимости от содержания сульфата меди как катализатора в исходной загрузке

Модель с малеиновой кислотой обеспечивала протекание процесса в области самых низких из всех рассмотренных выше вариантов диапазонах pH (3–4 против 6-7). Это сильная кислота, способная разлагать $NaHSO_3$ до H_2SO_3 и растворенного SO_2, который легко обнаруживается по характерному резкому запаху. Чтобы избежать последнее перед началом процесса часть исходной малеиновой кислоты приходилось переводить в натриевую соль (по одной группе), которая оказалась растворимой в воде хуже, чем исходная кислота В итоге по ходу процесса формировалась твёрдая фаза соли $NaOC(O)C_2H_2COOH$, что приводило к снижению содержания непредельного

соединения в водном растворе и, как следствие, к ухудшению выхода просульфированного продукта. Переход от малеиновой кислоты к малеиновому ангидриду позволил исключить предварительную обработку щелочью в целях частичной нейтрализации, но не устранил формирование твердой фазы соли и связанных с этим явлением последствий.

ВЫВОДЫ

1. Решена задача экспериментального изучения кинетических, балансовых и pH-метрических закономерностей сложного комплекса химических превращений, протекающих при обработке оксидатов подсолнечного масла, других растительных масел и рыбьего жира, индивидуальных растительных масел и жиров, а также ряда непредельных карбоновых кислот водным раствором сульфита натрия в присутствии ряда добавок в диапазоне температур 10-90°С в условиях бисерной мельницы в качестве основного реактора, а также отдельных макростадий этого процесса на специально подобранных более простых моделях, выявлена и количественно охарактеризована роль каждой добавки в рецептуре исходной реакционной смеси, найден эффективный катализатор в виде водорастворимых солей меди (II), предложена и подтверждена рабочая схема механизма, в основе которой лежит цепное окисление сульфита-гидросульфита кислородом воздуха и сопряжённое с ним сульфирование непредельных соединений, выполнены первое приближение поиска оптимальных условий и первичные технологические разработки, приведшие к созданию отличного от известных способа получения компонентов жирующих и эмульгирующих составов и расширяющие базу исходного сырья, а также допускающие использование оксидатов, хранившихся сколь-угодно длительное время.

2. Устойчивое протекание процесса с участием оксидатов подсолнечного масла требует обязательного ввода начальных добавок: стеарата натрия или некоторого иного мыла или ПАВ для предотвращения образования чрезвычайно стойких эмульсий, сильно замедляющих все химические превращения в системе; соли меди (II), способной участвовать в зарождении свободных радикалов по реакции окисления сульфит-аниона и являющейся катализатором брутто-процесса в целом; карбоновой кислоты, переводящей часть исходного сульфита в гидросульфит, обеспечивающей снижение pH до несколько менее 7 и участвующей в регулировке этого параметра по ходу процесса; фенола, одной из функций которого является замедление вплоть до полного прекращения побочных полимеризационных превращений непредельных компонентов оксидата по ходу превращения. Установлено, что при переходе к неокисленным маслам и жирам и далее к индивидуальным непредельным кислотам необходимость в указанных добавках сохраняется.

3. Перечисленные в п. 2 добавки способствуют цепному окислению смеси сульфита и гидросульфита натрия кислородом воздуха, которое в режиме эффективного барботажа последнего протекает намного медленнее, чем в бисерной мельнице в условиях протока воздуха через её газовое пространство. Благоприятное влияние связанных с подачей воздуха диффузионных осложнений связано с наличием оптимального соотношения стацио-

нарных концентраций $^{\bullet}SO_3^-$ и $^{\bullet}OOSO_3^-$ -радикалов.

4. Глубокое окисление олеиновой кислоты, даже если оно проводится в мягких температурных условиях и в полностью замкнутой по газу системе с постепенно уменьшающимся содержанием кислорода в газе-окислителе, сопровождается интенсивным протеканием деструктивных превращений, приводящих к накоплению более низкомолекулярных карбонильных соединений и кислот. Эти продукты в определенной степени благоприятствуют превращению оксидатов олеиновой кислоты в жирующие композиции в процессе их обработки водным раствором сульфита натрия, что подтверждено на модели неокисленной олеиновой кислоты при вводе добавок бензойной кислоты и других веществ

5. Из изученных индивидуальных непредельных кислот в качестве реагента для сульфирования в рассматриваемом сложном сопряженном процессе наилучшей на данный момент является коричная кислота, хотя она практически нерастворима в воде и по ходу процесса до превращения в относительно хорошо растворимую натриевую соль находится в твердой фазе. В сравнении с олеиновой кислотой она более легко реагирует с сульфитом натрия с образованием соответствующего количества гидросульфита. В благоприятных условиях в такой гомофазной модели фактор индукции в отдельных вариантах превышает 0,6.

6. В отличие от коричной кислоты, хорошо растворимые в воде малеиновая кислота и малеиновый ангидрид при взаимодействии с сульфитом натрия образуют довольно плохо растворимую в воде натриевую соль по одной карбоксильной группе, что приводит к снижению концентрации непредельного соединения в растворе. К тому же в этом случае pH раствора оказывается значительно более низким в отношении благоприятного диапазона, что способствует ускорению гетеролитического окисления сульфита и гидросульфита натрия и дополнительно снижает фактор индукции по данной причине.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. А.М. Иванов, Ж. В. Медведева, В. М. Жмыхов Железо технических сплавов во взаимодействии с молекулярным йодом в органических дисперсионных средах. // Тез. и материалы докл. II международной научно-технической конференции "Медико-экологические информационные технэлогии 1999". Курск: Изд-во Курского гос. техн. ун-та, 1999. С. 207-209.

2. И. А. Иванов, А.М. Иванов, В. М. Жмыхов. Исследование окисления олеиновой кислоты в полупродукт для получения жирующих композиций. // Тез. докл. IV международной научно-технической конференции "Медико-экологические информационные технологии 2001". Курск: Изд-во Курского гос. техн. ун-та, 2001. С. 269-272.

3. И. А. Иванов, О. С. Бобринева, В. М. Жмыхов, А. М. Иванов. Поиск путей оптимизации взаимодействия карбонильных и непредельных соединений с сульфитом натрия. // Тез. докл. V международной научно-технической конференции "Медико-экологические информационные технологии 2002". Курск: Изд-во Курского гос. техн. ун-та, 2002. С. 167-170.

4. И. А. Иванов, В. В. Протасов, В. М. Жмыхов, А. М. Иванов. Оценка

эффективности отдельных путей управления составом продуктов окисления и соокисления растительных масел и жиров. // Тез. докл. V международной научно-технической конференции "Медико-экологические информационные технологии 2002". Курск: Изд-во Курского гос. техн. ун-та, 2002. С. 170-173.

5. И. А. Иванов, О. С. Бобринёва, В. М. Жмыхов, А. М. Иванов. Некоторые пути увеличения степени и скорости превращения сульфита натрия в бисульфитные производные при прямом взаимодействии с карбонильными соединениями. // Известия Курского гос. техн. ун-та, Курск: 2003, №1. С. 52-57.

6. И. А.Иванов, В. В. Протасов, В. М. Жмыхов, А. М. Иванов. Общее и различия в проведении кислотного и щелочного гидролиза растительных масел, жиров, их оксидатов и продуктов сульфирования. // Материалы докл. VI международной научно-технической конференции «Медико-экологические информационные технологии-2003». Курск: Изд-во Курского гос. техн. ун-та, 2003. С. 231-234.

7. О. С. Бобринёва, В. М. Жмыхов, И.А. Иванов, А.М. Иванов, А.Е. Кудрявцева. pH-метрическое изучение взаимодействия кислот с сульфитом натрия в водном растворе. // Материалы докл. VI международной научно-технической конференции «Медико-экологические информационные технологии-2003». Курск: Изд-во Курского гос. техн. ун-та, 2003. С. 234-238.

8. И.А. Иванов, В.В. Протасов, В.М. Жмыхов, А.М. Иванов. О роли стойких эмульсий и паст в процессах щелочного гидролиза и сульфирования подсолнечного масла и его оксидатов. // Известия Курского гос. техн. ун-та, Курск: 2003, №2. С. 59-64.

9. А. М. Иванов, В. М. Жмыхов, А. Е.Кудрявцева, И. А. Иванов. Выбор и обоснование моделей для исследования сульфирования непредельных соединений при их обработке водным раствором сульфита натрия. // Сб. материалов X Юбилейной научно-техн. конференции с международным участием «Материалы и упрочняющие технологии - 2003». Курск, 2003. ч. 2. С. 304-308.

ИД №06430 от 10.12.01.
Подписано в печать 22.01.04. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.
Печ. л. 1,07. Тираж 100 экз. Заказ 49
Курский государственный технический университет.
Издательско-полиграфический центр Курского государственного технического университета. 305040, Курск, ул. 50 лет Октября, 94

№ - 2316

РНБ Русский фонд

2004-4
27636